

# テイラー渦を利用した金属アルコキシドの加水分解による 単分散アルミナ粒子の連続合成

## Continuous Synthesis of Monodispersed Alumina Particles by the Hydrolysis of Metal Alkoxide using Taylor Vortex

萩原 隆<sup>a</sup>, 小形 信男<sup>a</sup>, 藤田 和美<sup>a</sup>, 佐藤秀左門<sup>a</sup>,

Takashi OGIHARA, Nobuo OGATA, Kazumi FUJITA, Syuzaemon SATO,

埜村 守<sup>a</sup>, 堀之内和夫<sup>b</sup>

Mamoru NOMURA, Kazuo HORINOUCHI

A continuous reactor was developed for industrial production of monodispersed alumina particles from the metal alkoxide. Taylor vortex flow was used for solution mixing. Individual Taylor vortices served as batch reaction vessels. Monodispersed spherical alumina particles were prepared by the hydrolysis of aluminum alkoxide in the mixture of octanol and acetonitrile. Monodispersed alumina particles were continuously produced for 5 h by the reactor. The particle size and distribution were comparable to those obtained by a batch process. The effects of Taylor number (Ta) and residence time on the particle size, particle size distribution, yield, and particle number density of monodispersed alumina particles were investigated. Monodispersed alumina particles were obtained at Ta number from 50 to 150.

**Key Words :** Metal Alkoxide, Taylor Vortex, Monodisperse, Alumina, Sol-Gel Method.

### 1. 緒 言

著者等は、これまで金属アルコキシドの加水分解反応（これをアルコキシド法という）を工業的な規模で行うための反応装置を提案し、酸化物単分散粒子を合成してきた<sup>1-3)</sup>。この原理は、Ring<sup>4,5)</sup>やFisher<sup>6)</sup>らの装置と同様に、加水分解した溶液をパイプ中で層流、且つ、押し出し流れの状態に滞留させ、核生成と粒子成長を連続的に行なうことにより単分散粒子を得るものである。そのため、スケールアップされたパイプ内で、長時間、溶液の流れを層流に維持することは難しい。そこで、大量の溶液を長時間、層流、且つ押し出し流れ状態を維持させながら、単分散粒子を合成

するために、本研究ではクエット・テイラー渦に注目した。

この渦は、以下のようにして発生する。共軸二重円筒管の隙間に流体を満たし、内円筒を回転させることにより、流体は回転による粘性摩擦力に引きずられてクエット流れが発生し、回転数をさらに増加させると、内円筒を巻くように輪のドーナツ状のクエット・テイラー渦（以下、C-T渦と省略する）に転移する（Fig. 1）。C-T渦の直径は、外円筒と内円筒の隙間距離にほぼ等しく、お互いに独立している<sup>7,8)</sup>。ここで発生した個々のテイラー渦が独立の反応槽として働き、渦内で溶液を均一に混合することが可能となる。従って、混合槽をスケールアップする際、問題となる不均一な混合を改善することができるものと考えられる。C-T渦は、既に、スチレンの連続シード乳化重合に利用され、単分散ラテックス<sup>9)</sup>が合成されている。

これまでに、この流れを利用した反応装置を試作し、ケイ酸エチルを加水分解（Stöber法<sup>10)</sup>）して単分散シリカコロイドを合成してきた<sup>11)</sup>。その結果、ケイ酸エチルの加水分解・重合反応を制御しながら単分散

2000年4月10日受付

<sup>a</sup> 福井大学工学部材料開発工学科

(〒910-8507 福井県福井市文京3-9-1) TEL 0776-27-8624

Department of Material Science & Engineering,

Fukui University

(3-9-1 Bunkyo, Fukui-shi, Fukui-ken, 910-8507)

<sup>b</sup> 住友化学工業株式会社

(〒792-0001 愛媛県新居浜市惣開町5-1) TEL 0897-37-4057

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

(5-1 Sokaicho, Niigata-shi, Ehime-ken, 792-0001)

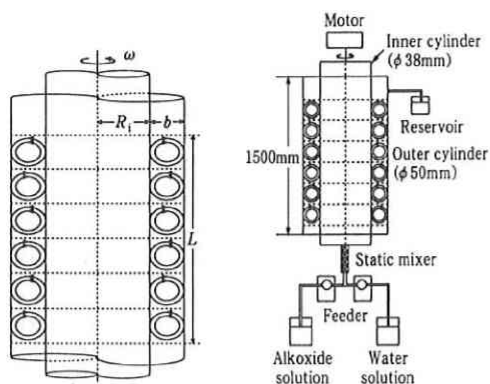


Fig. 1 Schematic diagrams of Couette-Taylor vortex flow and reactor

シリカコロイドの連続合成が可能であることを明らかにし、バッチと同じ粒径分布のシリカコロイドを得ることができた。そこで、本研究はこの渦流れをアルミニウムアルコキシドの加水分解反応場に適用して、単分散アルミナ粒子の連続合成を行い、反応条件が生成粒子にどのような影響を与えるか検討した。特に、アルミニウムアルコキシドから単分散粒子<sup>12, 13)</sup>を合成する場合、異種混合溶媒中でエマルジョンを調製する必要がある。エマルジョンのサイズおよび分布は均一な攪拌およびその強度により影響されるので、連続反応を考えると、この混合状態は非常に有効であると考えられる。

## 2. 実験方法

### 2.1 原料溶液

原料であるアルミニウムセカンダリーブトキシド (Al(sec-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, 武生ファインケミカル, 以下, ASBD と略す) は市販品を使用した。水はイオン交換し、再蒸留したものを用いた。エマルジョンを調製するための有機溶媒には、オクタノール (ナカライテスク) およびアセトニトリル (ナカライテスク) を用いた。有機溶媒は、予め、モレキュラーシーブス (3A, 1/16) を用いて24時間脱水処理した。また、界面活性剤として、ヒドロキシプロピルセルロース (和光純薬工業, 分子量約100,000, 以下, HPC と略す) を用いた。単分散アルミナ粒子を合成する際、原料溶液はこれまで報告されているバッチ法<sup>13, 14)</sup> および連続管反応容器<sup>3)</sup> における濃度条件を参考にして調製した。HPC は室温でオクタノールに溶解させて 0.2g/dm<sup>3</sup> に調製した。この溶液に ASBD を添加し、50℃ で2時間還流しながら溶解させ、0.05mol/dm<sup>3</sup> 溶液

を調製した。本実験では、これを ASBD 溶液とする。一方、水はオクタノールとアセトニトリルの混合溶媒に添加し、0.05mol/dm<sup>3</sup> に調製した。最終的なオクタノールとアセトニトリルの混合比は体積比で 60:40 とした。

### 2.2 アルミナ粒子の合成

装置 (Fig. 1) は、原料溶液槽、原料供給器、T 字型混合器、反応容器および回収容器からなる<sup>15)</sup>。反応容器は中心軸を共有するガラス製外円筒 (φ50mm×1500mm) とステンレス製内円筒 (φ38mm×1500mm) からなる。この反応容器で発生する渦の総数は高さ  $L$  を隙間距離  $b$  で割ることにより求められ、本装置における渦の総数は125であった。ASBD 溶液および水溶液は、各々のフィーダーを用いて等しい速度 ( $3 \times 10^{-4}$  dm<sup>3</sup>/s) で T 字型混合器に送り、混合後、反応容器へ導入した。混合直後にエマルジョンの生成による乳化が起こり、その溶液は下方から上方へ押し上げながら滞留させた。ここで、滞留時間とは、混合された溶液が反応容器の入口から出口に到達するまでの時間である。本実験では滞留時間は1時間までとした。反応温度は実験室内を 25℃ に保持した環境下で行ったので、便宜上、25℃ とした。また、C-T 渦流れの流動状態を決定する因子として、テイラー数  $Ta$  が定義されている。 $Ta$  数は Eq. (1) で求められる。

$$Ta = \frac{\omega R_i b}{\nu} \cdot \left( \frac{b}{R_i} \right)^{0.5} \quad (1)$$

ここで、 $Ta$  は  $Ta$  数、 $\omega$  は角速度 (1/s)、 $R_i$  は内円筒半径 (mm)、 $b$  は隙間距離 (mm)、 $\nu$  は動粘性率 (m<sup>2</sup>/s) である。 $Ta$  数はモーターの回転数により制御し、30 から 200 の範囲で実験を行った。滞留終了後、アルミナ粒子を含む溶液はビーカーに回収し、遠心分離機で母液とアルミナ粒子とを分離した。アルミナ粒子はエタノールで10分間超音波洗浄した後、100℃ で24時間乾燥し、白墨状の凝集した粉体として取り出した。

### 2.3 評価

生成した粒子の形態、平均粒径、幾何標準偏差および凝集状態は SEM (走査型電子顕微鏡, 日立製作所, S-800) 観察により評価した。粒子の平均粒径および幾何標準偏差  $\sigma_g$  は SEM 写真から200個の粒子を無作為に抽出し、計測した。粒子数密度は Eq. (2) により求めた。

$$N = \frac{Y}{dV} \quad (2)$$

ここで、 $N$ は粒子数密度 ( $\times 10^{26}/\text{dm}^3$ )、 $Y$ は収率 (%)、 $V$ は粒子体積 ( $\text{cm}^3$ )、 $d$ は粒子密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )である。粒子体積は粒子を真球と仮定し、その平均粒径から求めた。ここで、生成したアルミナ粒子は非晶質水和物であるため、粒子密度には便宜上、 $\alpha$ -アルミナ<sup>16)</sup>の値として $3.98 (\text{g}/\text{cm}^3)$ を用いた。従って、これらの値は正確ではないが、相対的な傾向を知ることができる。生成粉体の結晶相の同定には粉末X線回折 (XRD, マックサイエンス, MXR-3V)を用いた。粒子に含まれる水および有機成分の含有量の測定には、示差熱重量分析 (DTA-TG, リガク, PTC-10)を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 バッチ法との比較

本実験で得られた代表的な単分散アルミナ粒子のSEM写真をFig. 2に示す。ここで、 $Ta$ 数は92、滞留時間は30分間とした。比較のためにバッチ法<sup>7)</sup>で合成した単分散アルミナ粒子のSEM写真をFig. 2に示す。得られたアルミナ粒子の形態は球状で、凝集もほとんど見られない。XRDから生成粉体は非晶質であり、DTA-TGからは水、未反応ASBDおよびオクタノールなどが約40wt%含まれていることがわかった (Fig. 3)。

C-T渦流れ反応装置で合成したアルミナ粒子の粒径分布およびバッチ法で合成したアルミナ粒子の粒径分布をFig. 4にそれぞれ示す。C-T渦流れ反応装置で合成したアルミナ粒子の平均粒径は $0.2 \mu\text{m}$ であった。その幾何標準偏差は1.15であり、粒径分布は狭いことがわかる。一方、バッチ法で合成したアルミナ粒子の平均粒径は $0.17 \mu\text{m}$ であった。幾何標準偏差は1.16であり、従って、C-T渦流れ反応容器を用いても、バッチ法とほぼ同じ粒径の単分散アルミナ粒子の合成が可能であることがわかった。

#### 3.2 連続合成

3.1において、本装置により単分散アルミナ粒子の合成が可能であることを明らかにした。そこで、この装置を用いて単分散アルミナ粒子の5時間連続合成を試みた。その際、30分毎に溶液を $0.1 \text{dm}^3$ 回収し、遠心分離後、得られた単分散アルミナ粒子の平均粒径 $R$ 、幾何標準偏差 $\sigma_g$ 、収率 $Y$ および粒子数密度 $N$ の変化を調べた。その結果をFig. 5に示す。ここで、

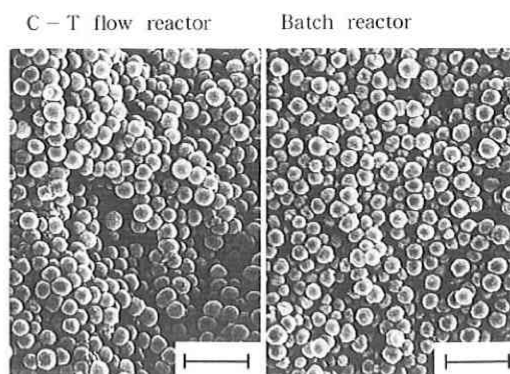


Fig. 2 SEM photographs of monodispersed alumina particles prepared with a C-T flow reactor and a batch reactor (bar =  $2 \mu\text{m}$ )

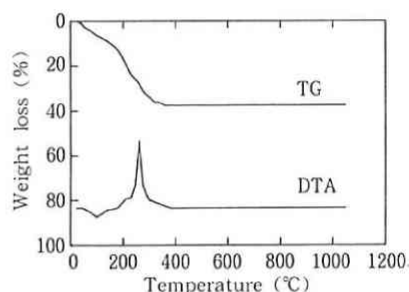


Fig. 3 DTA-TG curves of monodispersed alumina powders

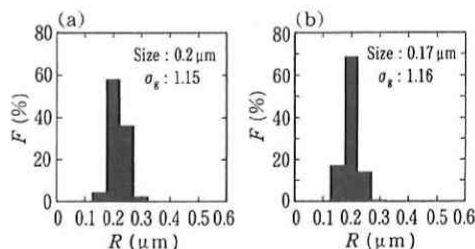


Fig. 4 Particle size distributions of monodispersed alumina particles prepared with a C-T flow reactor (a) and a batch reactor (b)

$Ta$ 数は92、滞留時間は30分とした。各時間毎に生成したアルミナ粒子の平均粒径、幾何標準偏差、収率および粒子数密度は、ほぼ一定であることがわかる。従って、この装置において、ASBDの加水分解反応が制御され、再現性良く同じ品質のアルミナ粒子を合成できることが見いだされた。

従って、各渦中のASBDが他の渦へ拡散する割合も僅かであるものと推測される。もし、渦間でのASBDの拡散が起りやすければ、個々の渦のASBD

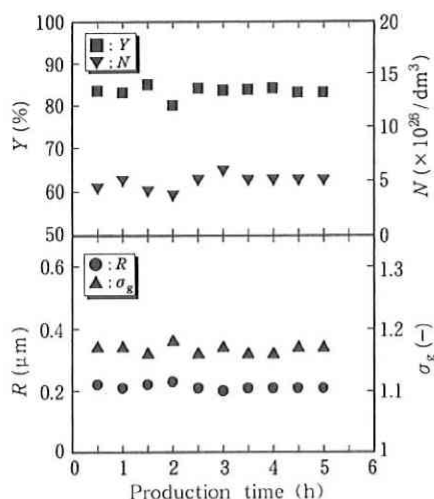


Fig. 5 Dependence of particle size,  $\sigma_g$ , yield and particle number density on production time

に対して濃度差が起こり、エマルションの液滴径分布や数密度が異なるものと推測される。その結果、個々の渦で生成するアルミナ粒子の平均粒径、幾何標準偏差および粒子数密度の値も大きく変動するものと考えられる。本実験の結果から、アルミナ粒子のこれらの値はバラツキは僅かなので、渦間でのASBDの拡散は、アルミナ粒子の粒径および収率に影響を与えない程度に制御されているものと考えられる。

### 3.3 $Ta$ 数の影響

$Ta$  数がアルミナ粒子の平均粒径、幾何標準偏差、収率および粒子数密度にどのような影響を与えるか検討した。その結果をFig. 6に示す。ここで、滞留時間は30分間とした。 $Ta$  数が50以下では、アルミナ粒子の幾何標準偏差が1.2以上となり、粒径分布も広く、多分散粒子しか得られなかった。これは、渦がクエット流れからクエット・テイラー渦流れに移る境界領域にあるため、渦間の分離や、各渦の混合が不十分であることに起因している。

本実験の場合、単分散粒子は  $Ta$  数が50以上のときに得られた。単分散粒子が生成している  $Ta$  数の範囲では、 $Ta$  数に対してアルミナ粒子の平均粒径および幾何標準偏差は変化していないことがわかる。一方、アルミナ粒子の収率は  $Ta$  数と共に増加し、 $Ta$  数が150のとき85%となった。また、粒子数密度も同様に増加した。これは、 $Ta$  数が大きくなるほど、渦内の混合がより均一になるためにASBDの加水分解反応が促進されたものと考えられる。

しかしながら、 $Ta$  数が150以上になると、収率お

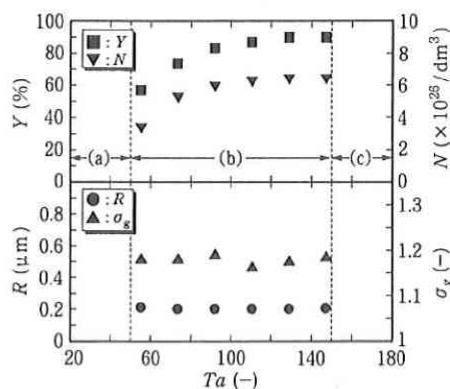


Fig. 6 Dependence of particle size,  $\sigma_g$ , yield and particle number density on  $Ta$  number, (a) polydisperse region, (b) monodisperse region, (c) agglomerate region

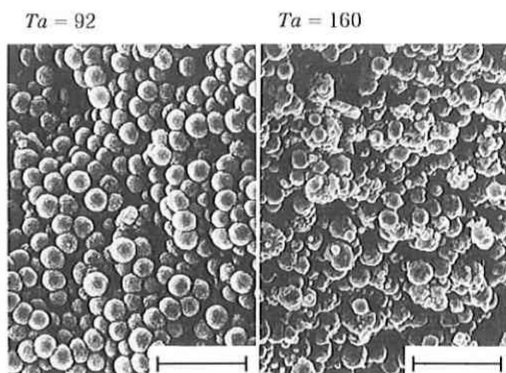


Fig. 7 Effect of  $Ta$  number on the agglomeration of alumina particles (bar = 2  $\mu\text{m}$ )

および粒子数密度はさらに増加したが、 $Ta$  数を160として合成したアルミナ粒子 (Fig. 7) を見ると、 $Ta$  数を92として合成したときに比べてアルミナ粒子は凝集していることがわかる。これは、混合が激しくなり、粒子の生成過程でこれらの衝突頻度が多くなるために凝集したものと考えられる。本実験から、この装置で単分散粒子を合成する場合、層流のクエット・テイラー渦を形成している範囲でも、粒子の凝集を引き起こすことがわかった。この装置において、単分散アルミナ粒子が得られる  $Ta$  数の範囲は50~150であることがわかった。

### 3.4 滞留時間の影響

滞留時間とアルミナ粒子の平均粒径、幾何標準偏差、収率および粒子数密度との関係をFig. 8に示す。ここで、 $Ta$  数は92とした。滞留時間はフィーダーの供給速度を  $1.5 \times 10^{-4}$  から  $9 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  まで変化

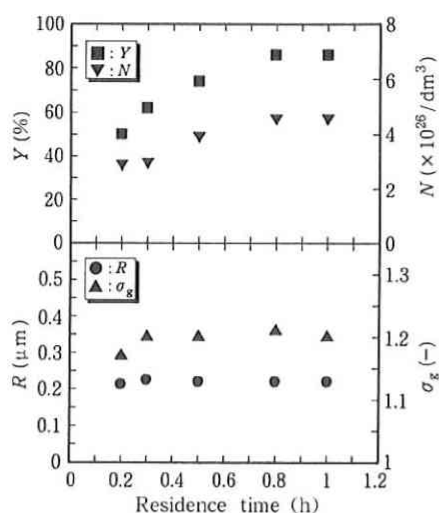


Fig. 8 Dependence of particle size,  $\sigma_g$ , yield and particle number density on residence time

させることで制御した。その結果、滞留時間に対してアルミナ粒子の平均粒径および幾何標準偏差は一定であることから、これらの値は滞留時間に依存しないことがわかる。一方、収率は1時間で86%まで増加し、それに伴い粒子数密度も増加した。図から、アルミナ粒子の粒径は1時間までほとんど変化していない

ので、収率の増加はアルミナ粒子の成長によるものではなく、粒子数密度の増加によるものであると考えられる。

#### 4. 結 論

C-T 渦流れを利用した反応装置を用いて、アルミニウムアルコキシドを加水分解することにより単分散アルミナ粒子を連続合成し、以下の知見を得た。

- (1) 得られた単分散アルミナ粒子は非晶質であり、その粒径および粒径分布はバッチ法で得られるものとはほぼ同じであった。
- (2) 連続合成において、単分散アルミナ粒子の平均粒径、幾何標準偏差、収率および粒子数密度は変化せず、再現性良く合成することができる。
- (3) 単分散アルミナが得られる  $Ta$  数は50~150の範囲であった。この範囲では、平均粒径および幾何標準偏差は  $Ta$  数に依存しないが、 $Ta$  数の増加に伴い収率および粒子数密度は増加した。また、 $Ta$  数が150を越えると、アルミナ粒子は凝集した。
- (4) 単分散アルミナ粒子の平均粒径および幾何標準偏差は滞留時間に依存しないが、収率は滞留時間と共に増加した。収率の増加はアルミナ粒子の成長によるものではなく、粒子数密度の増加によるものであった。

#### Nomenclature

$b$ : Annulus width	(mm)	$Ta$ : Taylor number	(-)
$d$ : Particle density	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$V$ : Particle volume	( $\text{cm}^3$ )
$F$ : Frequency	(%)	$Y$ : Yield	(%)
$L$ : Length of cylinder	(mm)	$\sigma_g$ : Geometrical standard deviation of average size	(-)
$N$ : Particle number density	( $\times 10^{26}/\text{dm}^3$ )	$\nu$ : Kinematic viscosity	( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$R$ : Average particle size	( $\mu\text{m}$ )	$\omega$ : Angular velocity	( $1/\text{s}$ )
$R_i$ : Radius of inner cylinder	(mm)		

#### References

- 1) Ogihara, T., M. Ikeda, M. Kato and N. Mizutani : "Continuous Processing of Monodispersed  $\text{TiO}_2$  Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1598-1601 (1989)
- 2) Ogihara, T., M. Iizuka, T. Yanagawa, N. Ogata and K. Yoshida : "Continuous Reactor System of Monodispersed Colloidal Particles", *J. Mater. Sci.*, **27**, 55-62 (1992)
- 3) Ogihara, T., M. Yabuuchi, T. Yanagawa, N. Ogata, K. Yoshida, N. Nagata, K. Ogawa and U. Maeda : "Preparation of Monodispersed, Spherical Ferric Oxide Particles by Hydrolysis of Metal Alkoxides using a Continuous Tube-Type Reactor", *Advanced Powder Technol.*, **8**, 73-84 (1997)
- 4) Ring, T. A. : "Continuous Precipitation of Monosized Particles with a Packed Bed Crystallizer", *Chem. Engng. Sci.*, **39**, 1731-1734 (1984)
- 5) Jean, J. H., D. M. Goy and T. A. Ring : "Continuous Production of Narrow-Sized and Unagglomerated  $\text{TiO}_2$  Powder", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1517-1520 (1987)
- 6) Kallay, N. and I. Fischer : "A Method for Continuous Preparation of Uniform Colloidal Hematite Particles", *Colloids & Surf.*, **13**, 145-149 (1985)
- 7) Kataoka, K. and T. Takigawa : "Intermixing over Cell Boundary between Taylor Vortices", *A. I. Ch. E. J.*, **27**, 504-508 (1981)

- 8) Mizushima, T., R. Itoh, K. Kataoka, Y. Nakajima and A. Fukuda : "Velocity Distribution of Taylor Vortex Flow in an Annulus between Rotating Coaxial Cylinders", *Kagaku Kougaku*, **35**, 1116-1121 (1971)
- 9) Imamura, T., K. Saito, S. Ishikura and M. Nomura : "A New Approach to Continuous Emulsion Polymerization", Int. Symp. Poly. Microsphere, Preprints, p. 151 (1991)
- 10) Stober, W., A. Fink and E. Bohn : "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62-69 (1968)
- 11) Ogihara, T., G. Matsuda, T. Yanagawa, N. Ogata, K. Fujita and M. Nomura : "Continuous Synthesis of Monodispersed Silica Particles by Using Couette-Taylor Vortex Flow", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**, 151-154 (1995)
- 12) Lee, S. K., K. Shinozaki and N. Mizutani, : "Influence of Mixed Solvent on the Formation of Monodispersed  $Al_2O_3$  Powders by Hydrolysis of Aluminum sec-Butoxide", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 470-474 (1993)
- 13) Ogihara, T., T. Yanagawa, N. Ogata and K. Yoshida : "Formation of Monodispersed Oxide Particles by Hydrolysis of Metal Alkoxide in Octanol/Acetonitrile Solutions", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 315-320 (1993)
- 14) Mizutani, N., M. Ikeda, S. K. Lee, K. Shinozaki and M. Kato, : "Preparation of Monodispersed Hydrous Aluminum Oxide Powders", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 183-186 (1991)
- 15) Ogihara, T. and N. Mizutani : "Synthesis of Monodispersed Ceramic Particles from Emulsion Route", *Inorg. Mater.*, **3**, 177-187 (1996)
- 16) JCPDS Card 10-173
- 17) Ogihara, T., H. Nakajima, T. Yanagawa, N. Ogata, K. Yoshida and N. Matsushita : "Preparation of Monodispersed, Spherical Alumina Powders from Alkoxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2263-2269 (1991)